

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-209045

(43)Date of publication of application : 17.09.1986

(51)Int.Cl.

B01J 23/56

B01D 53/36

(21)Application number : 60-048118

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1985

(72)Inventor : ETO YOSHIYUKI
MASUDA GOJI

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance purification capacity, by supporting specific composite oxide consisting of sesquioxide of a lanthanide metal and metal palladium and platinum or platinum and rhodium by a cerium-containing alumina coating layer.

CONSTITUTION: Commercial ceria and lanthanum oxide or neodium oxide are impregnated with a predetermined amount of palladium chloride to support the same and the impregnated one is baked at about 600° C or more to obtain a composite oxide powder represented by Ln_2PdO_4 . This composite oxide powder and a cerium-containing activated alumina are mixed with a nitric acid/boehmite/alumina sol and the resulting mixture is ground to obtain a slurry which is, in turn, applied to the surface of a monolithic carrier base material based on cordierite and the coated base material is dried and baked to obtain a catalyst carrier. After platinum or platinum and rhodium is supported by this catalyst carrier, the supported carrier is baked at about 550W750° C for about 0.5W2hr to obtain a catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP 61-209045

2. What is claimed is:

1. An exhaust gas purification catalyst for efficiently and simultaneously purifying and lowering nitrogen oxide, hydrocarbons and carbon monoxide in an exhaust gas, wherein the catalyst comprises a compounded oxide defined by the general formula Ln_2PdO_4 comprising a sesquioxide of a lanthanide metal defined by the general formula Ln_2O_3 (Ln denotes a lanthanide metal) and palladium metal and either platinum alone or platinum and rhodium dispersed and deposited on an alumina coat layer.

2. The exhaust gas purification catalyst according to claim 1, wherein the lanthanide metal of the general formula Ln_2O_3 is lanthanum or neodymium.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-209045

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月17日

B 01 J 23/56
B 01 D 53/36

1 0 4

7059-4G
A-8516-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 排ガス浄化用触媒

⑯ 特 願 昭60-48118

⑰ 出 願 昭60(1985)3月13日

⑱ 発 明 者 江 渡 義 行 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
⑲ 発 明 者 増 田 剛 司 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
⑳ 出 願 人 日産自動車株式会社 横浜市神奈川区宝町2番地
㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 排ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

1 排ガス中の窒素酸化物、炭化水素および一酸化炭素を同時に効率よく浄化低減させる排ガス浄化用触媒であつて、一般式 Ln_3O_3 (但し Ln はランタニド金属を示す) で表わされるランタニド金属のセスキ酸化物とパラジウム金属とから成る一般式 Ln_3PdO_3 で表わされる複合酸化物と、白金または白金とロジウムを、セリウムを含むアルミナコート層上に分散担持したことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

2 一般式 Ln_3O_3 のランタニド金属がランタンまたはネオジムである特許請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は排ガス、特に自動車の内燃機関のような車両の内燃機関等から排出される排ガス中の窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(HC)および一酸

化炭素(CO)を同時に効率よく浄化低減させる排ガス浄化用触媒に関するものである。

(従来の技術)

従来のこの種排ガス浄化用触媒としては、例えば特願昭58-116779号、同54-159391号公報等により提案されているものがある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このような従来の排ガス浄化用触媒にあつては、触媒成分である白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)等の貴金属の内特に高価な白金、ロジウムを多量に担持させていたにも拘らず、希薄燃焼エンジンおよび高速走行車輛等に用いられた場合、前記貴金属成分が分散担持されている活性アルミナ層の熱劣化および貴金属成分自身の酸化劣化等により貴金属成分の分散状態が悪化し、また酸化物化することによる触媒活性の失活により、浄化効率、特にリーン側(空気過剰側)での NO_x 、リッチ側(燃料過剰側)でのHCに対する浄化率が低下するという問題点があつた。

(問題点を解決するための手段)

この発明は一般式 Ln_2O_3 (但し Ln はランタニド金属を示す) で表わされるランタニド金属のセスキ酸化物と Pd 金属とから成る一般式 Ln_2PdO_4 で表わされる複合酸化物と白金または白金とロジウムを、セリウムを含むアルミナコート層上に分散担持させることにより従来の触媒の問題点を解決したものである。

この発明の好適例の触媒にあつては、モノリス担体基材表面にセリアを含むアルミナ層と、このアルミナ層上に一般式 Ln_2O_3 で表わされるランタニド金属のセスキ酸化物と Pd 金属とから成る一般式 Ln_2PdO_4 で表わされる複合酸化物と、白金または白金とロジウムが分散担持されて構成されている。

次にこの発明の触媒の製造方法を、ランタニド金属としてランタンおよびネオジムを用いて説明する。先ず γ -アルミナ、 δ -アルミナのような活性アルミナの粒状担体にあらかじめ硝酸セリウム等の水溶液を用い、浸漬法等で所定のセリウム

を担持し、焼成して得られるあらかじめセリウムを含む活性アルミナと、市販セリアおよび酸化ランタンまたは酸化ネオジム等に所定量の塩化パラジウムを含浸担持した後、 800°C 以上の温度で焼成して得られる一般式 Ln_2PdO_4 で表わされる複合酸化物粉末とを、硝酸ペーマイトアルミナゾルの如きアルミナゾルと混合粉砕して得られるスラリーを、コーダイエライト質を主成分とするモノリス担体基材表面に塗布した後、乾燥し、焼成して触媒担体を得る。得られた触媒担体に、塩化白金酸、塩化ロジウムの如き白金、ロジウムの水溶性塩の水溶液を用い、浸漬法等で白金または白金とロジウムを担持させ、乾燥した後、燃焼ガス気流中で $550^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の温度で、0.5 時間～2 時間焼成して触媒を得る。尚焼成は昇温徐冷パターンを用いるのが望ましい。

(作用)

一般に γ -アルミナ、 δ -アルミナ等の活性アルミナは高温下では安定な α -アルミナと称する不活性アルミナに変化し、比表面積を $1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$

しか有しなくなる。従つて活性アルミナ担体をそのまま触媒用担体として使用し、その上に白金、ロジウム等の貴金属成分を担持させて触媒にすると、高温下では担持された貴金属成分がシンタリングを起し活性を失う。しかしながら活性アルミナにセリウムを担持させると活性アルミナの耐熱性は著しく向上し、高温下で使用されても、 α -アルミナに変化しにくくなる。活性アルミナへのセリウムの担持量は金属換算で対アルミナ比 1 重量% 以下では耐熱性向上効果が少なく、また 5 重量% 以上では耐熱性は向上するが、相対的に活性アルミナの比表面積を低下させることになり好ましくない。従つて望ましくはセリウムを金属換算で対アルミナ比 2～8 重量% 担持させて、上記耐熱性の向上をはたす。この発明においては、さらにセリアをセリアの持つ酸素 (O_2) ストレージ効果を触媒担体に付与する目的で添加する。この結果、活性アルミナの高比表面積とセリアの持つ O_2 ストレージ効果とが、触媒化後の排ガス浄化性能向上に寄与する効果は大であり、特に自動車の内

燃機関がリッチ側 (燃料過剰側) となつた場合でも、セリアの持つ O_2 ストレージ効果により安定した高浄化性能を示すようになる。なお活性アルミナと混合するセリア粉末は、金属換算 50 重量% より多くしても、これによる性能向上効果は殆んどなく、また 5 重量% 未満では O_2 ストレージ効果が発明者の要求性能と比較して不十分であるので、5～50 重量% の範囲とするのが好ましい。以上の効果を持つ触媒担体基材に酸化ランタンと Pd より成る La_2PdO_4 または酸化ネオジムと Pd より成る Nd_2PdO_4 を添加する。Pd はそれ自体有効な触媒成分であり、特に高温下での熱安定性に優れるものであるが、その反応機構は主に酸化反応種であり、ロジウムのような NO_x の還元反応に対する活性は、殆んど持っていない。しかるにランタニド金属のセスキ酸化物 (Ln_2O_3) との複合酸化物である La_2PdO_4 および Nd_2PdO_4 は岩塩構造とペロブスカイト型構造の複層構造を持ち、Pd 単独では示さない還元触媒作用を示すようになる。

この性質はペロブスカイト構造体中のペロブスカイト

格子が二次元方向に拡がっているために起る O_2 捕促性によるものと考えられ、特にリーン側(空気過剰側)での NO_x 還元反応性に対する効果が大い。すなわち本触媒は比較的安価なパラジウムをランタニド金属との複合酸化物として用いることで、高価なロジウムの代用ならびにロジウム金属が酸化物化され、その触媒活性を低下させてしまうリーン側(空気過剰側)での NO_x 浄化効率を向上させることにより、広範囲の排ガス雰囲気中の浄化率の安定向上を計るものである。

(実施例)

以下この発明を、実施例、比較例および試験例により説明する。

実施例 1

γ -アルミナまたは δ -アルミナを主成分とする粒状担体(粒径 $2\sim 4\mu m$)を硝酸セリウム水溶液に含浸し乾燥した後、空気雰囲気中 $600^\circ C$ で1時間焼成し、アルミナに対してセリウムを金属換算で3重量%含む粒状担体を得た。次に市販酸化ランタン粉末59g当りPd 8.95gを塩化パラ

ジウム水溶液を用いて担持し、乾燥した後、空気気流中 $750^\circ C$ で2時間焼成して得たパラジウム-ランタン複合酸化物粉末83gと、市販セリア粉末454gと、セリウムを含む活性アルミナ粒状担体1008gと、硝酸酸性ペーマイトアルミナゾル(ペーマイトアルミナ10重量%懸濁液に10重量% HNO_3 を添加することにより得たゾル)2478gをボールミルボットに投入し、8時間粉砕した後、得られたスラリーをモノリス担体基材(1.7 ℓ 、400セル)に塗布し、 $100\sim 180^\circ C$ で1時間乾燥した後、 $650^\circ C$ で2時間燃焼ガス気流中で焼成した。この場合の塗布量は340g/個に設定した。さらにこの担体に担体1個当り白金を1.6g、塩化白金酸水溶液を用い含浸担持した後、マイクロ波乾燥装置を用いて急速乾燥し、その後燃焼ガス雰囲気中 $600^\circ C$ で2時間焼成して触媒1を得た。

実施例 2

実施例1において得られたセリウムを含む活性アルミナ粒状担体1008gと、市販酸化ネオジ

ム粉末19.8g当りPdを8.95g塩化パラジウム水溶液を用いて担持し、乾燥した後、空気気流中 $750^\circ C$ で2時間焼成して得たパラジウム-ネオジウム複合酸化物粉末28.8gと、市販セリア495gと、硝酸酸性ペーマイトアルミナゾル2478gをボールミルボットへ投入した以外は実施例1と同様にして触媒3を得た。

実施例 3

実施例1において、市販酸化ランタン59g当りPd 2.47gを担持して得たパラジウム-ランタン複合酸化物粉末61.5gを用いた以外は同様にして触媒担体を得たのち、担体1個(400セル、1.7 ℓ)当り白金1.0g担持して触媒8を得た。

実施例 4

実施例2において、市販酸化ネオジウム19.8g当り、Pdを2.47g担持して得たパラジウム-ネオジウム複合酸化物22.1gを用いた以外は同様にして触媒担体を得た後、担体1個(400セル、1.7 ℓ)当り白金1.0gを担持して触媒4を得た。

実施例 5

実施例1において、市販酸化ランタン59g当り、Pdを2.47g担持して得たパラジウム-ランタン複合酸化物61.5gを用いた以外は同様にして触媒担体を得たのち、担体1個(400セル、1.7 ℓ)当り白金0.90g、ロジウム0.10gを担持して触媒5を得た。

実施例 6

実施例2において、市販酸化ネオジウム19.8g当りPdを2.47g担持して得たパラジウム-ネオジウム複合酸化物22.1gを用いた以外は同様にして触媒担体を得たのち、担体1個(400セル、1.7 ℓ)当り白金0.90g、ロジウム0.10gを担持して触媒6を得た。

実施例 7

実施例1において、市販酸化ランタン59g当りPdを1.78g担持して得たパラジウム-ランタン複合酸化物60.7gを用いた以外は同様にして触媒担体を得たのち、担体1個(400セル、1.7 ℓ)当り白金1.59g、ロジウム0.159gを担持

して触媒7を得た。

実施例 8

実施例2において、市販酸化ネオジム19.8g当り、Pd 1.73gを担持して得たパラジウム-ネオジム複合酸化物21.8gを用いた以外は同様にして触媒担体を得たのち、担体1個(400セル、1.7ℓ)当り、白金1.59g、ロジウム0.159gを担持して触媒8を得た。

比較例 1

アルミナ・ソル2568g、活性アルミナ粒状担体1437gをボールミルに投入し、6時間粉砕したのち、コーティング担体基材(400セル、1.7ℓ)に付着させ、650℃で2時間焼成した。この場合の付着量は340g/個に設定した。さらにこの担体を白金とロジウムの塩酸酸性溶液に浸漬し、白金1.9g/個、ロジウム0.19g/個になるように担持させた後、600℃で2時間焼成して触媒Aを得た。

比較例 2

比較例1において、白金、ロジウムの担持量を、白金2.5g/個、ロジウム0.50g/個として触媒B

増させた後、 H_2/N_2 気流中で還元した。その後600℃で2時間焼成して触媒Eを得た。

比較例 6

特開昭54-159381号公報に記載された方法に従つて、アルミナ・ソル2568g、活性アルミナ粒状担体1437gをボールミルに混ぜ込み、6時間粉砕した後、コーティング担体基材(400セル、1.7ℓ)に付着し、650℃で2時間焼成した。この場合の付着量は340g/個に設定した。次いで $O_2(NO_2)_2$ 水溶液を用い、セリウムを金属換算で28g付着させた。この後120℃で8時間乾燥し、空气中600℃で2時間焼成した。その後、塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液中に浸漬し、白金1.9g/個、ロジウム0.19g/個担持した後、焼成して触媒Fを得た。

試験例

実施例1～8より得た触媒1～8、比較例1～8より得た触媒A～Fにつき、下記条件で耐久試験を行つたのち、触媒出口温度390℃におけるZ特性評価を行、得た結果を第1表に示す。

を得た。

比較例 3

アルミナ・ソル2568g、セリウムを金属換算5重量多含む活性アルミナ担体1437gを用いた以外は比較例1と同様にして触媒Cを得た。

比較例 4

アルミナ・ソル2568g、セリウムを金属換算0.5重量多含む活性アルミナ粒状担体1862.7g、市販セリア69.8gを用いた以外は比較例1と同様にして触媒Dを得た。

比較例 5

特開昭52-116779号公報に記載された方法に従つて、シリカ・ソル2568g、セリウムを金属換算8重量多含む活性アルミナ粒状担体1437gをボールミルに混ぜ込み、6時間粉砕した後、コーティング担体基材(400セル、1.7ℓ)に付着し、650℃で2時間焼成した。この場合の付着量は340g/個に設定した。さらにこの担体を塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し、白金1.9g/個、ロジウム0.19g/個付

耐久試験条件

触 媒	モノリス型貴金属触媒
排気ガス触媒出口温度	750℃
空 間 速 度	約 7万 Hr ⁻¹
耐 久 時 間	100時間
エ ン ジ ン	排気量2200cc
燃 料	無鉛ガソリン
耐久中入口エミッション	CO 0.4～0.6%
	O ₂ 0.5±0.1%
	NO 1000ppm
	HC 2500ppm
	CO ₂ 14.9±0.1%

Z 特性評価

触媒出口ガス温度	390℃
エンジン	2000cc(日産自動車株式会社製)
Z 値計算例	$Z = \frac{O_2 + 0.5(NO)}{0.5(CO) + 0.5(H_2) + 1.5(HC)}$

第 1 表

触媒名	各成分担持量 (金属換算 g/L)						コーティング量	Z=0.7における転化率			Z=2.0における転化率		
	Ge	La	Nd	Pd	Pt	Rh		HC	CO	NO	HC	CO	NO
触媒 1	47.6	8.0	0	0.47	0.94	0	200 ^{g/L}	84%	92%	96%	98	99	46
" 2	51.6	0	2.0	0.47	0.94	0	200	86	93	96	98	99	49
" 3	47.6	8.0	0	0.29	0.59	0	200	81	91	96	98	98	43
" 4	51.6	0	2.0	0.29	0.59	0	200	82	92	95	98	98	44
" 5	47.6	8.0	0	0.29	0.53	0.06	200	84	94	98	98	98	42
" 6	51.6	0	2.0	0.29	0.53	0.06	200	85	94	97	98	98	42
" 7	47.6	8.0	0	0.206	0.935	0.084	200	88	98	98	98	97	50
" 8	51.6	0	2.0	0.206	0.935	0.094	200	88	98	98	98	98	54
触媒 A	0	0	0	0	1.124	0.112	200	45	85	82	84	89	13
" B	0	0	0	0	1.47	0.204	200	50	88	90	88	89	13
" C	11.0	0	0	0	1.124	0.112	200	58	86	88	86	92	10
" D	9.8	0	0	0	1.124	0.112	200	61	84	86	90	94	10
" E	2.86	0	0	0	1.124	0.112	200	46	76	82	81	90	8
" F	20.2	0	0	0	1.124	0.112	200	71	89	92	92	95	14

(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明の触媒は、モノリス担体基材表面にセリアを含む活性アルミナ層と、この層中にセリアおよびパラジウム-ランタニド金属（好ましくはランタンまたはネオジム）複合酸化物を含む担体に、白金または白金とロジウムが担持された構成としたため、排ガス雰囲気が一側（空気過剰側）となつた場合またはリッチ側（燃料過剰側）となつた場合でも、高効率で HC、CO、NO_x の 3 成分を同時に除去できることから高耐熱性を持ち、しかも広範囲のエンジン排気システムに対応して浄化性能の安定向上を計ることができるという効果が得られる。